

LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT LAYER, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

Publication number: JP2003255349 (A)

Publication date: 2003-09-10

Inventor(s): JO SHUNYO; IKEDA TOMIKI

Applicant(s): JSR CORP

Classification:

- international: **G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/13; C08G73/00; (IPC1-7): G02F1/1337; C08G73/10**

- European:

Application number: JP20020059199 20020305

Priority number(s): JP20020059199 20020305

Abstract of JP 2003255349 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a liquid crystal alignment layer without using rubbing treatment, the liquid crystal alignment layer, and a liquid crystal display element using the same. ; **SOLUTION:** The method for manufacturing the liquid crystal alignment layer includes a step for irradiating a thin film of polyamic acid formed on a substrate with polarized or unpolarized radioactive rays and subsequently heating the formed thin film of polyamic acid having a liquid crystal aligning property. The obtained liquid crystal alignment layer and the liquid crystal display element using the same are also provided. ; **COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-255349
(P2003-255349A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ* (参考)
G 0 2 F 1/1337		G 0 2 F 1/1337	2 H 0 9 0
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-59199(P2002-59199)

(22) 出願日 平成14年3月5日 (2002.3.5)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 徐 春鷹

東京都町田市金森874-1 都営金森第五
アパート6-509

(72) 発明者 池田 富樹

神奈川県横浜市旭区中白根2-11-8

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜、液晶配向膜の製造方法、および液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 ラビング処理によらず、液晶配向膜を製造する方法、液晶配向膜およびそれを用いた液晶表示素子を提供すること。

【解決手段】 基板上に形成したポリアミク酸薄膜に偏光または非偏光の放射線を照射し、次いで形成された液晶配向性を有するポリアミク酸薄膜を加熱して液晶配向膜を製造する方法、得られた液晶配向膜およびそれを用いた液晶表示素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成したポリアミック酸薄膜を室温以上に加熱しつつ、偏光または非偏光の放射線を照射して液晶配向性を付与することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【請求項2】 基板上に形成したポリアミック酸薄膜に偏光または非偏光の放射線を照射し、次いで形成された液晶配向性を有するポリアミック酸薄膜を加熱することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載された方法により製造された液晶配向膜。

【請求項4】 配向容易軸の方位が照射された偏光放射線の電場ベクトルと平行である請求項3に記載の液晶配向膜。

【請求項5】 請求項3または請求項4の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶配向膜、その製造方法および液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、ラビング処理を行わずに、液晶配向膜を製造する方法、製造された液晶配向膜およびそれを有した液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、液晶配向膜を有する透明電極付き基板でサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で90度以上連続的に捻れるようにしてなるTN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型液晶セルを有する液晶表示素子が知られている。

【0003】前記、液晶セルにおける液晶を配向させる手段には、基板表面にポリイミドなどの有機膜を形成し、次いでその有機膜表面をレーヨンなどの布材で一方方向にこすることにより液晶配向能を付与する（ラビング処理を施す）方法、基板表面に酸化珪素を斜方蒸着する方法、ラングミュア・プロジェット法（LB法）を用いて長鎖アルキル基を有する単分子膜を形成する方法などがあるが、処理する基板のサイズに制約があったり、液晶の配向均一性が不十分なため、工業的には処理時間や処理コストの面で有利なラビング処理による液晶の配向が一般的である。

【0004】しかし、液晶の配向をラビング処理によって行くと、その工程中にはこりが発生したり、静電気が発生しやすいという問題点がある。静電気が発生すると、配向膜表面にほこりが付着し、表示不良が発生する原因となり、また、TFT (thin film transistor) 素子を有する基板の場合、発生した静電気によってTFT素子の回路破壊が起り、歩留まり低下の原因ともなる。さらに、今後ますます高精彩化される液晶表示素子においては、画素の高密度化にともなう基板表面の凹凸

のため、ラビング処理の均一性が問題になる。

【0005】液晶セルにおける液晶を配向させる別の手段は、基板表面に形成したポリビニルシンナメート、ポリイミドなどの有機膜に直線偏光された紫外線を照射することにより、液晶配向能を付与するものである。このような光配向法によれば、静電気やほこりを発生することなく、均一な液晶配向を実現できる。

【0006】しかしながら、そのような方法で製造した光配向膜は熱安定性が低いことが大きな欠点である。例えば、ポリビニルシンナメート膜を光配向法に用いた場合、100℃以上の温度で液晶配向が不安定になることが実験的に明らかにされている。

【0007】光配向膜の別の問題点は、プレチルト角を得るのが困難であることである。例えば、ポリイミド膜を用いて、従来の光配向法による処理を行った場合、プレチルト角を得るためには、直線偏光された紫外線の照射を照射方向を変えて2段階で行う必要があった。しかし、その場合、プロセス数が増加するのみならず、液晶配向の安定性が低下しドメインが発生しやすくなるという問題があった。

【0008】従来の光配向法において、プレチルト角を得るために2段階の偏光照射が必要である理由は、照射した偏光放射線の電場ベクトルに直交する方向に、配向容易軸が形成されることにある。一方、シャット（Schadt）らは、照射した偏光放射線の電場ベクトルに平行な方向に配向容易軸が形成される材料を用いる場合には、1段階の偏光放射線照射によりプレチルト角が得られることを明らかにしている（Nature, 381, 212 (1996)）。このような材料の具体例として、前記文献はクマリン構造を有するポリメタクリレートを挙げているが、このような材料は、ポリイミド類に比較して電気的特性が劣っているという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱安定性および電気特性に優れた液晶配向膜の製造方法を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、基板表面に形成した薄膜に、その電場ベクトルの方向が基板面から傾いている偏光した放射線を照射することにより、1段階の照射プロセスで、プレチルト角を有する均一な液晶配向を実現することのできる液晶配向膜の製造方法を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、本発明方法により得られる、上記の如き特性を備えた液晶配向膜を提供することにある。

【0012】本発明のさらに他の目的は、本発明の液晶配向膜を用いた液晶表示素子を提供することにある。

【0013】本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、基板上に形成したポリアミック酸薄膜を室温以上に加熱しつつ、偏光または非偏光の放射線を照射して液晶配向性を付与することとを特徴とする、液晶配向膜の製造方法によって達成される。

【0015】本発明によれば、第2に、本発明の上記目的および利点は、基板上に形成したポリアミック酸薄膜に偏光または非偏光の放射線を照射し、次いで形成された液晶配向性を有するポリアミック酸薄膜を加熱することとを特徴とする、液晶配向膜の製造方法によって達成される。

【0016】本発明によれば、第3に、本発明の上記目的および利点は、本発明の上記方法により得られた液晶配向膜によって達成される。

【0017】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、本発明の液晶配向膜を有する液晶表示素子によって達成される。

【0018】

【発明の好ましい実施の形態】光配向膜の熱安定性が低い原因の1つは、その液晶配向能が熱緩和により失われやすいことにある。一般に、光配向法において十分な液晶配向能を付与するためには、配向膜材料として比較的柔軟な主鎖構造を有するポリマーを用いる必要がある。しかしながら、柔軟な主鎖構造のポリマーを用いた場合には、付与された液晶配向能が熱緩和により失われやすいため、配向膜としての熱安定性が不足するという問題が生じることになる。

【0019】ポリアミック酸は、加熱により容易にポリイミドに転換しうる前駆体ポリマーであり、生成するポリイミドより柔軟な主鎖構造を有することが知られている。そこで、本発明の方法によれば、このポリアミック酸の薄膜に放射線を照射することにより十分な液晶配向能を付与し、さらに、放射線照射と同時に、または、引き続き行われるイミド化熱処理により、液晶配向能を損なうことなくこれをポリイミドに変換することができる。従って、本発明の方法によれば、熱緩和し難い、十分な液晶配向能を有する液晶配向膜を得ることができる。

【0020】さらに、驚くべきことに、本発明者は、本発明の方法により通常の液晶配向膜用ポリイミドからなる光配向膜を製造した場合、その配向容易軸の方向が照射した偏光放射線の電場ベクトルに平行な方向となることを見いだした。このため、本発明の方法によれば、電気特性に優れた液晶配向膜用ポリイミドを用いて、1段階の照射プロセスで、プレチルト角を有する均一な液晶配向を実現することのできる液晶配向膜を製造する事ができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

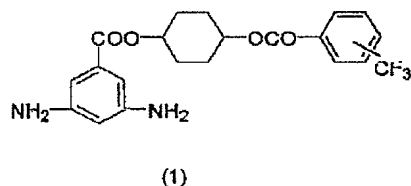
ポリアミック酸

本発明において用いられるポリアミック酸は、(イ)テトラカルボン酸二無水物と、(ロ)ジアミン化合物とを重縮合させることにより得られる。このポリアミック酸は、照射する偏光または非偏光の放射線を吸収するものであることが好ましい。例えば、放射線として偏光紫外線を用いる場合には、ポリアミック酸は当該紫外線の波長域に吸収を有するものであることが好ましい。

【0022】本発明において用いられる(イ)テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルメタン)二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

【0023】これらのうち、ピロメリット酸二無水物、

3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましく、ピロメリット酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。これらは単独または2種以上を組み合わせ使用できる。また、(ロ)ジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2, 7-ジアミノフルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、

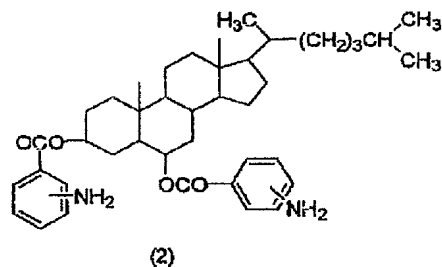


【0025】などの芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-アロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキササン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミ

2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル、1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-テトラデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-ペンタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-ヘキサデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-オクタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレステリルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ドデカノキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、テトラデカノキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、ペンタデカノキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、ヘキサデカノキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、オクタデカノキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレスタニルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、(2, 4-ジアミノフェノキシ)パルミテート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)ステアリレート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)-4-トリフルオロメチルベンゾエート、下記式(1)および(2)で表される化合物

【0024】

【化1】



ン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；ジアミノヘキサメチルジシロキサンなどのジアミノオルガノシロキサンが挙げられる。

【0026】これらのうち、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(p-フェ

ニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル、1-ヘキサデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-オクタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレステリルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、オクタデカノキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレスタニルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、(2, 4-ジアミノフェノキシ)パルミテート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)ステアリレート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)-4-トリフルオロメチルベンゾエート、上記式(1)および(2)で表される化合物が好ましく、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1-ヘキサデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-オクタデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレステリルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-コレスタニルオキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、ヘキサデカノキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、オクタデカノキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレステリルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、コレスタニルオキシ(3, 5-ジアミノベンゾイル)、(2, 4-ジアミノフェノキシ)パルミテート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)ステアリレート、(2, 4-ジアミノフェノキシ)-4-トリフルオロメチルベンゾエート、上記式(1)および(2)で表される化合物が特に好ましい。これらは単独または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0027】液晶配向剤

本発明において用いられる液晶配向剤は、前記ポリアミク酸を含有する溶液からなる。

【0028】この際用いられる溶剤としては、ポリアミク酸を溶解し得る有機溶剤であれば特に制限はなく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。これらは、単独または2種以上の溶剤を組み合わせ使用できる。なお、前記溶剤には、

ポリアミク酸の貧溶媒を、重合体が析出しない範囲で併用することができる。

【0029】本発明において用いられる液晶配向剤は、プレチルト角の安定化および塗膜強度アップのために、種々の熱硬化性の架橋剤を含有することもできる。熱硬化架橋剤としては、多官能エポキシ含有化合物が有効であり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルジアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂などが使用できる。市販品では、例えばエポライト400E、同3002(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピコート828、同152、エポキシノボラック180S(油化シェルエポキシ(株)製)などを挙げることができる。

【0030】さらに、前述の多官能エポキシ含有化合物を使用する際、架橋反応を効率良く起こす目的で、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどの塩基触媒を添加することができる。

【0031】また、本発明の液晶配向剤は、基板との接着性を改善する目的で、官能性シラン含有化合物を含有することができる。官能性シラン含有化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシイシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび特開昭63-291922号公報記載のテトラカルボン酸二無水物とアミノ基含有シラン化合物との反応物などを挙げることができる。

【0032】液晶配向膜

本発明において用いられるポリアミク酸薄膜を形成する方法としては、例えば次の方法が挙げられる。まず、透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、ポリアミク酸を含有する液晶配向剤をロールコート法、スピンナー法、印刷法等により塗布し、40～200℃の温度で加熱して薄膜を形成させる。薄膜の膜厚は、好ましくは0.001～1μm、より好ましくは0.005～0.5μmである。

【0033】次いで、前記ポリアミク酸薄膜に偏光または非偏光の放射線を照射し、液晶配向能を付与する。放射線としては、150nm～800nmの波長を有する紫外線および可視光線を用いることができる。320nm～450nmの波長を有する紫外線が好ましい。放射線として直線偏光ないしは部分偏光放射線を用いることができ、それを用いた場合には、照射は基板面に垂直の方向から行っても、プレチルト角を付与するために斜め方向から行ってもよく、また、これらを組み合わせて行ってもよい。非偏光の放射線を照射する場合には、照射の方向は斜め方向とする必要がある。

【0034】この放射線の光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザー等が使用できる。前記の好ましい波長領域の紫外線は、フィルター、回折格子等を前記光源と併用する等の手段により得ることができるが、簡便には、偏光板として320nmより短い波長の紫外線を透過しないものを、前記光源とともに用いてもよい。

【0035】前記ポリアミク酸薄膜に放射線を照射して液晶配向能を付与する工程は、基板を室温以上の温度に加熱しつつ行うことが好ましい。この際の基板温度は、放射線の照射工程を通じて一定に保持されていてもよく、また、照射工程中に連続的または段階的に基板を昇温してもよい。

【0036】前記基板温度が放射線の照射工程を通じて一定に保持されている場合、基板温度は50～300℃の範囲であることが好ましく、150～250℃の範囲であることがさらに好ましい。また、放射線の照射工程中に、連続的または段階的に基板を昇温する場合には、その最高温度は100～300℃の範囲であることが好ましく、150～250℃の範囲であることがさらに好ましい。特に好ましい条件は、基板を室温から、150～250℃の範囲にある最高温度まで1～10℃/分の昇温速度で連続的に昇温しつつ放射線の照射を行うことである。

【0037】さらに、必要に応じて、薄膜を150～250℃の温度で加熱処理してイミド化反応を完全に進行させ、液晶配向能を有するポリイミド薄膜を得る。この加熱処理によって、放射線照射により付与された液晶配向能はほとんど変化しない。

【0038】基板

本発明において用いられる基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスの如きガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートの如きプラスチックフィルム等からなる透明基板を用いることができる。これらの基板には、通常、素子を駆動するために透明導電膜が設けられる。透明導電膜としては、例えばSnO₂からなるNE SA膜、In₂O₃-SnO₂からなるITO膜等を用いることができる。これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法、予めマスクを用いる方法等を用いることができる。

【0039】液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネート等を塗布することもできる。

【0040】液晶表示素子

本発明の液晶表示素子は、前記液晶配向膜が形成された基板を、その2枚を液晶配向膜を照射した直線偏光放射線の偏光方向が所定の角度となるよう対向させ、基板の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。次いで、液晶セルを、用いた液晶が等方相をとる温度まで加熱した後、室温まで冷却して、注入時の流動配向を除去することが望ましい。

【0041】そして、その両面に偏光板の偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜を照射した直線偏光放射線の偏光方向と所定の角度を成すように偏光板を張り合わせるにより、液晶表示素子とする。液晶配向膜が形成された2枚の基板における、照射した直線偏光放射線の偏光方向の成す角度および、それぞれの基板と偏光板との角度を調整することにより、TN型またはSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を任意に得ることができる。

【0042】前記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂等を用いることができる。

【0043】前記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができる。TN型液晶セルの場合、ネマティック型液晶を形成するものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビスシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶等が用いられる。またSTN型液晶セルの場合、前記液晶に、例えばコレステラルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤等をさらに添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメート

等の強誘電性液晶も使用することができる。

【0044】液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

【0045】

【作用】本発明の製造方法を用いて液晶配向膜を形成すれば、通常の液晶配向膜用ポリイミド膜に十分な液晶配向能を付与することができるので、従来の光配向法によった場合に比べて熱安定性および電気特性の優れた液晶配向膜を形成できる。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0047】なお、以下の参考例、実施例および比較例において、液晶配向膜の配向容易軸、液晶表示素子における液晶のプレチルト角および電圧保持率の測定方法は下記のとおりである。

【0048】配向容易軸

液晶として、二色性色素（ジスパースレッド）をドーパしたネマティック型液晶（5CB）を用いた以外は、後述する実施例および比較例における方法により、液晶表示素子を作製した。得られた液晶セルの、二色性色素による偏光吸収スペクトルを測定し、吸光度が最大となったときの偏光の方位を配向容易軸とした。

【0049】プレチルト角

[T. J. Schffer, et al., J. Appl. Phys., 19, 2013 (1980)]に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法により行った。

【0050】電圧保持率

60℃の恒温槽内において、電圧5V、印加時間60μsecのパルス電圧を167msecのスパンで液晶表示素子に印加した後、当該電圧の印加を解除してから167msec後における当該液晶表示素子の保持電圧を測定して、保持率 $[(V/5) \times 100 [\%]]$ を求めた。

【0051】合成例1

ポリアミック酸の重合

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 0.1モル(21.2g)と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 0.1モル(29.4g)をN-メチル-2-ピロリドン400gに溶解させ、室温で6時間反応させた。得られた溶液にN-メチル-2-ピロリドンにより希釈して固形分濃度2.5重量%の溶液とし、さらに、この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過し、ポリアミック酸（以下、重合体1aともいう）を含有する液晶配向剤を得た。

【0052】合成例2

ポリアミック酸の重合

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 0.1モルに代えて4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 0.1モル(19.8g)を用いた他は合成例1と同様にして、ポリアミック酸（以下、重合体2aともいう）を含有する液晶配向剤を得た。

【0053】合成例3

ポリアミック酸の重合

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 0.1モルおよび3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 0.1モルに代えて4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.1モル(20.0g)およびピロメリト酸二無水物 0.1モル(21.8g)を用いた他は合成例1と同様にして、ポリアミック酸（以下、重合体3aともいう）を含有する液晶配向剤を得た。

【0054】合成例4

ポリアミック酸の重合

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 0.1モルに代えて3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 0.098モル(20.8g)およびコレスタニルオキシ(3, 5'-ジアミノベンゾイル) 0.002モル(1.05g)を用いた他は合成例1と同様にして、ポリアミック酸（以下、重合体4aともいう）を含有する液晶配向剤を得た。

【0055】参考例

合成例1で得られた液晶配向剤を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に、膜厚が0.1μmになるようにスピンナーを用いて塗布し、100℃で1時間乾燥し、重合体1aの薄膜を形成した。

【0056】さらに、この基板を250℃で15分、イミド化熱処理することにより、対応するポリイミド（以下、重合体1bともいう）の薄膜とした。

【0057】この薄膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒でラビング処理を行った。

【0058】次に、一対のラビング処理された基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径17μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもラビング方向が直交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。

【0059】次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶（メルク社製、ZLI-1565）を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。さらに、液晶注入時の流動配向を除くためこれを150℃に加熱した後、室温まで徐冷し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液

晶配向膜のラビング方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製した。液晶の配向性は良好であった。電圧5Vを印加したところ、印加した電圧のON-OFFに応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。

【0060】実施例1

参考例と同様にして、基板上に重合体1aの薄膜を形成した。この基板を150℃に保持しつつ、薄膜に、高圧水銀灯により、偏光フィルターSPF-50C-32（シグマ光機製）を通して、365nmの波長を主とする直線偏光した紫外線0.5J/cm²を45度の入射角で照射した。さらに、250℃で15分間イミド化熱処理を行い、薄膜を重合体1bに変換した。

【0061】次に、液晶配向膜を重ね合わせる向きをラビング方向の代わりに紫外線の偏光方向に従った以外は、参考例と同様の方法で液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向性は良好であった。参考例と同様の条件

で電圧を印加したところ、印加した電圧のON-OFFに応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。

【0062】この液晶配向膜の配向容易軸は、照射した紫外線の電場ベクトルと平行であった。また、この液晶表示素子のプレチルト角は1.2度であり、電圧保持率は98%であった。

【0063】実施例2～4

合成例2～4で得られた、重合体2a～4aを含有する液晶配向剤を用いた以外は、実施例1と同様にして液晶配向膜および液晶表示素子を作製したところ、いずれも液晶の配向性は良好であった。実施例1と同様の条件で電圧を印加したところ、印加した電圧のON-OFFに応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。

【0064】これらの液晶表示素子のプレチルト角および電圧保持率を表1に示す。

【0065】

【表1】

実施例	重合体	プレチルト角(度)	電圧保持率(%)
1	1b	1.2	98
2	2b	0.8	98
3	3b	1.1	99
4	4b	4.5	99

【0066】比較例1～4

合成例1～4で得られた液晶配向剤を用い、参考例と同様に基板上に重合体1a～4aの薄膜を形成した。さらに、参考例と同様にして、これを250℃で15分間熱処理し、重合体1bに変換した。この薄膜に、実施例1と同様にして直線偏光紫外線照射を行い、得られた液晶配向膜を用いて液晶表示素子を作製した。

【0067】これらの液晶表示素子においては、液晶の配向は観察されたが、ディスクリネーション欠陥が見られ、配向性は良くなかった。また、これらの液晶配向膜の配向容易軸は、いずれも照射した紫外線の電場ベクトルと垂直方向であり、いずれの素子においても、プレチルト角は0度であった。

【0068】

【発明の効果】本発明の液晶配向膜の製造方法によれば、通常の液晶配向膜用ポリイミドからなる薄膜に十分な液晶配向能を付与できるため、従来の光配向膜より、耐熱性および電気特性の優れた液晶配向膜が形成できる。また、本発明の液晶配向剤を用いて形成された液晶配向膜は面内均一性に優れているため、TN型、STN型等の表示用として用いた場合に高い表示品位を持つ液晶表示素子が得られ、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、計数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H090 HB08 HC05 HC16 HC19 KA05
KA08 MA02 MA10 MB12 MB13
4J043 PA19 QB15 QB26 QB31 RA35
RA39 SA43 SA46 SA47 SA52
SA54 SA63 SA72 SB01 SB02
TA22 TA71 TB01 TB02 UA022
UA032 UA061 UA082 UA121
UA122 UA131 UA132 UA141
UA142 UA151 UA152 UA221
UA231 UA241 UA251 UA261
UA262 UA622 UA632 UA652
UA662 UA672 UA711 UA761
UB011 UB021 UB061 UB062
UB121 UB122 UB131 UB132
UB151 UB171 UB221 UB281
UB282 UB301 UB302 UB312
UB382 UB401 UB402 VA011
VA021 VA022 VA031 VA032
VA041 VA051 VA062 VA071
VA072 VA081 XA16 XA17
XA19 ZB21 ZB23